

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L4: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 31, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1998-052396

DERWENT-WEEK: 200274

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Exhaust gas purification apparatus for internal combustion engine - comprises exhaust gas duct and catalyst disposed in duct which chemically absorbs and reduces nitrogen oxide(s) under lean burn conditions

INVENTOR: AZUHATA, S; DOI, R ; HANAOKA, H ; IIZUKA, H ; KURODA, O ; OGAWA, T ;
YAMASHITA, H ; HIRATSUKA, T ; KITAHARA, Y ; MANAKA, T ; OKUDE, K ; SHINOTSUKA, N

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

HITACHI LTD

HITA

HONDA MOTOR CO LTD

HOND

PRIORITY-DATA: 1997JP-0013655 (January 28, 1997), 1996JP-0146981 (June 10, 1996),
1996JP-0153718 (June 14, 1996), 1996JP-0209587 (August 8, 1996), 1999JP-0144231
(January 28, 1997), 1999JP-0144233 (January 28, 1997), 1999JP-0144232 (January 28,
1997), 1999JP-0297622 (January 28, 1997), 2000JP-0027321 (January 28, 1997),
2000JP-0027322 (January 28, 1997), 2000JP-0027323 (January 28, 1997), 2000AU-0061323
(September 27, 2000), 2001AU-0079402 (October 15, 2001)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|-------------------|--------------------|----------|-------|------------|
| US 20020159926 A1 | October 31, 2002 | | 000 | B01D053/56 |
| WO 9747864 A1 | December 18, 1997 | E | 094 | F01N003/20 |
| JP 09327617 A | December 22, 1997 | | 006 | B01D053/86 |
| JP 10000357 A | January 6, 1998 | | 010 | B01J023/58 |
| JP 10043550 A | February 17, 1998 | | 009 | B01D053/94 |
| AU 9730485 A | January 7, 1998 | | 000 | F01N003/20 |
| JP 10212933 A | August 11, 1998 | | 023 | F01N003/10 |
| EP 904482 A1 | March 31, 1999 | E | 000 | F01N003/20 |
| JP 11350947 A | December 21, 1999 | | 018 | F01N003/24 |
| JP 11351021 A | December 21, 1999 | | 017 | F02D041/04 |
| JP 2000027632 A | January 25, 2000 | | 017 | F01N003/24 |
| JP 2000093794 A | April 4, 2000 | | 018 | B01J023/58 |
| JP 2000186528 A | July 4, 2000 | | 017 | F01N003/08 |
| AU 721398 B | July 6, 2000 | | 000 | F01N003/20 |
| JP 2000192814 A | July 11, 2000 | | 017 | F01N003/24 |
| JP 2000204928 A | July 25, 2000 | | 017 | F01N003/08 |
| EP 1039104 A2 | September 27, 2000 | E | 000 | F01N003/08 |
| JP 3107294 B2 | November 6, 2000 | | 020 | F01N003/24 |
| JP 3107303 B2 | November 6, 2000 | | 018 | F01N003/24 |
| EP 904482 B1 | January 3, 2001 | E | 000 | F01N003/20 |
| US 6161378 A | December 19, 2000 | | 000 | F01N003/00 |
| KR 2000016541 A | March 25, 2000 | | 000 | F01N003/20 |
| AU 200061323 A | November 30, 2000 | | 000 | F01N003/20 |
| DE 69703840 E | February 8, 2001 | | 000 | F01N003/20 |
| AU 200179402 A | November 29, 2001 | | 000 | F01N003/20 |
| AU 742434 B | January 3, 2002 | | 000 | F01N003/20 |
| KR 290272 B | May 15, 2001 | | 000 | F01N003/20 |
| US 6397582 B1 | June 4, 2002 | | 000 | F01N003/00 |

DESIGNATED-STATES: AU CA CN KR LK MN NZ US VN AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC
NL PT SE DE FR GB IT AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE DE FR GB IT

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|-----------------|-------------------|----------------|------------|
| US20020159926A1 | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | Cont of |
| US20020159926A1 | December 10, 1998 | 1998US-0202243 | Cont of |
| US20020159926A1 | July 20, 2000 | 2000US-0620650 | Cont of |
| US20020159926A1 | April 10, 2002 | 2002US-0119075 | |
| US20020159926A1 | | US 6161378 | Cont of |
| US20020159926A1 | | US 6397582 | Cont of |
| WO 9747864A1 | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | |
| JP 09327617A | June 10, 1996 | 1996JP-0146981 | |
| JP 10000357A | June 14, 1996 | 1996JP-0153718 | |
| JP 10043550A | August 8, 1996 | 1996JP-0209587 | |
| AU 9730485A | June 9, 1997 | 1997AU-0030485 | |
| AU 9730485A | | WO 9747864 | Based on |
| JP 10212933A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | |
| EP 904482A1 | June 9, 1997 | 1997EP-0925297 | |
| EP 904482A1 | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | |
| EP 904482A1 | | WO 9747864 | Based on |
| JP 11350947A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |
| JP 11350947A | January 28, 1997 | 1999JP-0144231 | |
| JP 11351021A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |

| | | | |
|---------------|--------------------|----------------|----------------|
| JP 11351021A | January 28, 1997 | 1999JP-0144233 | |
| JP2000027632A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |
| JP2000027632A | January 28, 1997 | 1999JP-0144232 | |
| JP2000093794A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |
| JP2000093794A | January 28, 1997 | 1999JP-0297622 | |
| JP2000186528A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |
| JP2000186528A | January 28, 1997 | 2000JP-0027321 | |
| AU 721398B | June 9, 1997 | 1997AU-0030485 | |
| AU 721398B | | AU 9730485 | Previous Publ. |
| AU 721398B | | WO 9747864 | Based on |
| JP2000192814A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |
| JP2000192814A | January 28, 1997 | 2000JP-0027322 | |
| JP2000204928A | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |
| JP2000204928A | January 28, 1997 | 2000JP-0027323 | |
| EP 1039104A2 | June 9, 1997 | 1997EP-0925297 | Div ex |
| EP 1039104A2 | June 9, 1997 | 2000EP-0109189 | |
| EP 1039104A2 | | EP 904482 | Div ex |
| JP 3107294B2 | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | |
| JP 3107294B2 | | JP 10212933 | Previous Publ. |
| JP 3107303B2 | January 28, 1997 | 1997JP-0013655 | Div ex |
| JP 3107303B2 | January 28, 1997 | 1999JP-0144232 | |
| JP 3107303B2 | | JP2000027632 | Previous Publ. |
| EP 904482B1 | June 9, 1997 | 1997EP-0925297 | |
| EP 904482B1 | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | |
| EP 904482B1 | June 9, 1997 | 2000EP-0109189 | Related to |
| EP 904482B1 | | EP 1039104 | Related to |
| EP 904482B1 | | WO 9747864 | Based on |
| US 6161378A | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | |
| US 6161378A | December 10, 1998 | 1998US-0202243 | |
| US 6161378A | | WO 9747864 | Based on |
| KR2000016541A | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | |
| KR2000016541A | December 10, 1998 | 1998KR-0710129 | |
| KR2000016541A | | WO 9747864 | Based on |
| AU 200061323A | September 27, 2000 | 2000AU-0061323 | |
| AU 200061323A | | AU 721398 | Div ex |
| DE 69703840E | June 9, 1997 | 1997DE-0603840 | |
| DE 69703840E | June 9, 1997 | 1997EP-0925297 | |
| DE 69703840E | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | |
| DE 69703840E | | EP 904482 | Based on |
| DE 69703840E | | WO 9747864 | Based on |
| AU 200179402A | September 27, 2000 | 2000AU-0061323 | Div ex |
| AU 200179402A | October 15, 2001 | 2001AU-0079402 | |
| AU 200179402A | | AU 742434 | Div ex |
| AU 742434B | September 27, 2000 | 2000AU-0061323 | |
| AU 742434B | | AU 200061323 | Previous Publ. |
| AU 742434B | | AU 721398 | Div ex |
| KR 290272B | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | |
| KR 290272B | December 10, 1998 | 1998KR-0710129 | |
| KR 290272B | | KR2000016541 | Previous Publ. |
| KR 290272B | | WO 9747864 | Based on |
| US 6397582B1 | June 9, 1997 | 1997WO-JP01955 | Cont of |
| US 6397582B1 | December 10, 1998 | 1998US-0202243 | Cont of |
| US 6397582B1 | July 20, 2000 | 2000US-0620650 | |

US 6397582B1

US 6161378

Cont of

, JP 2000204928 A , EP 1039104 A2 INT-CL (IPC): B01D 53/56; B01D 53/86; B01D 53/94; B01J 21/16; B01J 23/02; B01J 23/16; B01J 23/40; B01J 23/46; B01J 23/58 ; B01J 23/63; B01J 23/66; F01N 3/00; F01N 3/08; F01N 3/10; F01N 3/20; F01N 3/24; F01N 3/28; F02D 41/04

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 904482B

BASIC-ABSTRACT:

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

ABSTRACTED-PUB-NO:

US 6161378A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust

gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

US 6397582B

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

WO 9747864A

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/25

TITLE-TERMS: EXHAUST GAS PURIFICATION APPARATUS INTERNAL COMBUST ENGINE COMPRISE
EXHAUST GAS DUCT CATALYST DISPOSABLE DUCT CHEMICAL ABSORB REDUCE NITROGEN OXIDE LEAN
BURN CONDITION

DERWENT-CLASS: E36 H06 J01 J04 Q51 Q52

CPI-CODES: E11-Q02; E31-H01; H06-C03; J01-E02D; J04-E04; N01; N02-E; N02-F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A100 A111 A119 A200 A212 A220 A238 A400 A422 A500
A539 A545 A546 A600 A657 A678 A700 A758 B114 C810
M411 M730 M903 Q421

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

C107 C108 C307 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804
C807 M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N163 Q431
Q436 Q439
Specific Compounds
01784X
Registry Numbers
1784U

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

H4 H401 H481 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M272 M281 M320 M416 M424 M740 M781 M903 M904

N163 Q431 Q436 Q439 Q508 Q509 R013
Specific Compounds
90128R

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code
C500 C730 C800 C801 C802 C804 C806 C807 M411 M424
M740 M781 M903 M904 M910 N163 Q431 Q436 Q439 Q508
Q509 R013
Specific Compounds
01713R
Registry Numbers
1713U

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code
C101 C550 C810 M411 M424 M740 M781 M903 M904 M910
N163 Q431 Q436 Q439 Q508 Q509 R013
Specific Compounds
01532R
Registry Numbers
1532U

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code
M210 M211 M320 M416 M424 M610 M620 M740 M781 M903
M904 M910 N163 Q431 Q436 Q439 Q508 Q509 R013
Specific Compounds
00323R
Registry Numbers
0323U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0323U; 1532U ; 1713U ; 1784U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-018089

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-041467

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212933

(43)公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51)Int.Cl.⁶

F 0 1 N 3/10

3/08

3/24

識別記号

Z A B

Z A B

Z A B

F I

F 0 1 N 3/10

3/08

3/24

Z A B A

Z A B A

R

Z A B E

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 23 頁)

(21)出願番号

特願平9-13655

(22)出願日

平成9年(1997) 1月28日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 黒田 修

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 飯塚 秀宏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 土井 良太

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化装置

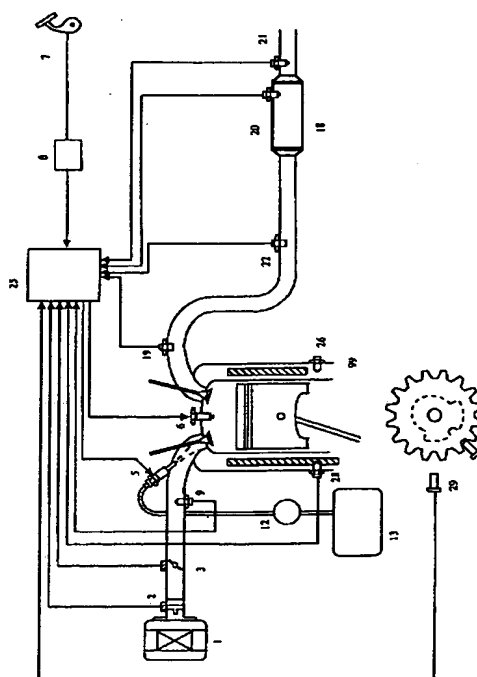
(57)【要約】

【課題】内燃機関のリーンバーン排ガス中のNO_x等を浄化する。

【解決手段】排ガス流路にNO_x吸着触媒を設け、リーン排ガスの酸化雰囲気でNO_xを吸着捕捉し、還元雰囲気をつくって吸着触媒を再生する。

【効果】簡単な装置構成で、燃費に大きな影響を与えることなく、高効率でNO_x等を浄化できる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で NO_x を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した NO_x を接触還元する NO_x 吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に NO_x を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した NO_x を還元剤と接触反応させて N_2 に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項2】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含む NO_x 吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に NO_x を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した NO_x を還元剤と接触反応させて N_2 に還元して無害化する、内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項3】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含む NO_x 吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてHC等の還元剤に対して O_2 等の酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒表面及び表面近傍に NO_x を化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着触媒に捕捉された NO_x を還元剤と接触反応させて N_2 に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項4】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種とセリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項5】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン及びシリコンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成

物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項6】請求項1から5のいずれか1つにおいて、内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰(リッチ)とすることにより酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項7】請求項1から3のいずれか1つにおいて、リーンバーン排ガスにガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等をさらにはエンジンのブローバイガス及びキャニスターパージガスを添加することにより、酸化剤に対し還元剤が同量かしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項8】請求項1から5のいずれか1つにおいて、空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時における NO_x 排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき酸化剤に対し還元剤が同量かしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項9】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排気流路の吸着触媒上流または後流に置かれた酸素センサー(もしくはA/Fセンサー)の信号により累積酸素量を検出し累積酸素量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項10】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒上流に置かれた NO_x センサー信号により累積 NO_x 量を算出し、リーン運転時における累積 NO_x 量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項11】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒後流に置かれた NO_x センサーの信号によりリーン運転時における NO_x 濃度を検出し、 NO_x 濃度が所定濃度を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項12】エンジン直下の排ガス流路に三元機能や燃焼触媒機能を持つマニホールド触媒を配置し、その後流に排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で NO_x を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した NO_x を接触還元する NO_x 吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に NO_x を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した NO_x を還元剤と接

触反応させて N_2 に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項13】筒内噴射エンジンの排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で NO_x を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した NO_x を接触還元する NO_x 吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に NO_x を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した NO_x を還元剤と接触反応させて N_2 に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項14】排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で NO_x を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した NO_x を接触還元する NO_x 吸着触媒を配置し、その後流に燃焼触媒もしくは三元触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に NO_x を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した NO_x を還元剤と接触反応させて N_2 に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化する装置に係わり、特に希薄空燃比（リーンバーン）で運転可能な内燃機関及び該内燃機関を搭載した自動車から排出される排ガスの浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出される排ガスに含まれる、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC：Hydrocarbon）、窒素酸化物（ NO_x ）等は大気汚染物質として人体に悪影響を及ぼす他、植物の生育を妨げる等の問題を生起する。そこで、従来より、これらの排出量低減には多大の努力が払われ、内燃機関の燃焼方法の改善による発生量の低減に加え、排出された排ガスを触媒等を利用して浄化する方法の開発が進められ、着実な成果を挙げてきた。ガソリンエンジン車に関しては、三元触媒なるPt、Rhを活性の主成分とし、HC及びCOの酸化と NO_x の還元を同時に行って無害化する触媒を用いる方法が主流となっている。

【0003】ところで、三元触媒はその特性から、ウィンドウと称される理論空気燃料比近傍で燃焼させて生成した排ガスにしか効果的に作用しない。そこで従来は、空燃比は自動車の運転状況に応じて変動するものの変動範囲は原則として理論空燃料（ガソリンの場合A（空気の重量）/F（燃料の重量）＝約14.7；以下本明細

書では理論空燃比を $A/F=14.7$ で代表させるが燃料種によりこの数値は変る。）近傍に調節されてきた。しかし、理論空燃比より希薄（リーン）な空燃比でエンジンを運転できると燃費を向上させる事ができることから、リーンバーン燃焼技術の開発が進められ、最近では空燃比18以上のリーン域で内燃機関を燃焼させる自動車が珍しくない。しかし前述の様に現用三元触媒でリーンバーン排気の浄化を行わせるとHC、COの酸化浄化は行えるものの NO_x を効果的に還元浄化することはできない。したがって、リーンバーン方式の大型車への適用、リーンバーン燃焼時間の拡大（リーンバーン方式の適用運転域の拡大）を進めるには、リーンバーン対応排ガス浄化技術が必要となる。そこでリーンバーン対応排気浄化技術、すなわち酸素（ O_2 ）が多量に含まれる排ガス中のHC、NO、 NO_x を浄化する技術の開発、特に NO_x を浄化する技術の開発が精力的に進められている。

【0004】特開昭63-61708号公報では、リーンバーン排ガスの上流にHCを供給し、排ガス中の O_2 濃度を触媒が有効に機能する濃度域まで低め触媒の能力を引き出す方法が提案されている。

【0005】特開昭62-97630号、同62-106826号、同62-117620号公報は排ガス中の NO_x を（NOは酸化して吸収され易い NO_2 に変換した後） NO_x 吸収能を有する触媒と接触させて吸収除去し、吸収効率が低下した時点で排ガスの通過を止めて H_2 、メタン・ガソリン等のHC、等の還元剤を用いて蓄積された NO_x を還元除去し、触媒の NO_x 吸収能を再生する方法が示されている。

【0006】また、PCT/JP92/01279及びPCT/JP92/01330には、排ガスがリーンの時に NO_x を吸収し排ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した NO_x を放出する NO_x 吸収剤を排気通路に設置し、排気ガスがリーンのときに NO_x を吸収させ、吸収させた NO_x を NO_x 吸収剤に流入する排ガス中の O_2 濃度を低下せしめて放出させる、排気浄化装置が提案されている。

【0007】しかし、特開昭63-61708号公報において触媒が機能する空燃比である（ A/F ）14.7程度に相当する排ガスの組成（ O_2 濃度約0.5%程度）を達成するには多量のHCが必要となる。同発明のブローバイガスの利用は有効であるものの、内燃機関運転中の排ガスを処理するに十分な量ではない。燃料を投入することも技術的には不可能ではないが、リーンバーン方式で節減した燃費を低下させる結果となる。

【0008】また、特開昭62-97630号、同62-106826号、同62-117620号公報では、 NO_x 吸収剤の再生にあたり排ガスの流通を停止してHC等の還元剤を NO_x 吸収剤に接触させるため、還元剤の排ガス中の O_2 による燃焼消費が大幅に抑制されて還元剤の使用量が激減す

る。しかし、NO_x吸収剤を2つ設け、且つ、排ガスをこれらに交互に流通させるための排気切り替え機構が必要で、排気処理装置の構造が複雑になることは否定できない。

【0009】さらに、PCT/J P 92/01279及びPCT/J P 92/01330では、排ガスを常時NO_x吸収剤に流通させておき、排ガスがリーンの時にNO_xを吸収させ、排ガス中のO₂濃度を低下させて吸収したNO_xを放出させて吸収剤を再生するため、排ガス流の切り替えは不要で、上記方式の問題点は解消する。しかし、排ガスがリーンのときにNO_xを吸収し排ガス中のO₂濃度が低下せしめられたときにNO_xを放出できる材料の適用が前提となる。この材料の場合、NO_xの吸収と放出を行うことは必然的に吸収剤の結晶構造の周期的な変化を繰り返すこととなり、耐久性に対する慎重な配慮が必要となる。また、放出NO_xの処理が必要であり大量に放出される場合には三元触媒による後処理も考慮する必要が生じる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、排気処理装置の構造が簡単であり、且つ、還元剤の消費量が少なく、且つ、耐久性に優れた、内燃機関のリーンバーン排ガスからNO_x等の有害成分を効果的に除去・無害化できる装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の本発明の各方法により解決することができる。

【0012】本発明では、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO_xを化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO_xを接触還元するNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する。

【0013】ここで吸着触媒は、NO_x等の物質を吸着する能力を持ち同時に触媒機能を持つ材料を指す。本発明では、NO_xを吸着して捕捉する能力とNO_xを接触的に還元する能力及びHC、CO等を接触的に酸化する能力を持つ材料を指す。

【0014】また、酸化剤はO₂、NO、NO₂等で主として酸素である。還元剤は、内燃機関に供されたHC、燃焼仮定で生成するその派生物としてHC（含む含酸素炭化水素）、CO、H₂等、さらには、後述の還元成分として排ガス中に添加されるHC等の還元性物質である。

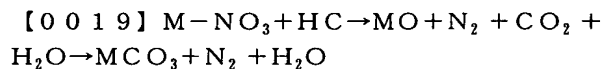
【0015】前述のように、リーン排ガスとNO_xを窒

素にまで還元するための還元剤としてのHC、CO、H₂等とを接触させるとこれらは排ガス中の酸化剤としてのO₂と燃焼反応を起こす。NO_x（NO及びNO₂）もこれらと反応して窒素に還元される。通常は両反応が平行して進行するため酸素の共存下では還元剤の利用率が低い。特に反応温度が（触媒材料にも依るが）500℃以上の高温では後者の割合がかなり大きくなる。そこで、NO_xを吸着触媒で排ガスから分離（少なくとも排ガス中のO₂から分離）しかる後に還元剤と接触反応させることによりNO_xのN₂への還元を効果的に行うことが可能となる。本発明では、NO_x吸着触媒によりリーン排ガス中のNO_xを吸着除去することにより排ガス中のNO_xをO₂から分離する。

【0016】本発明においては、次に、排ガス中の酸化剤（O₂、NO_x等）と還元剤（HC、CO、H₂等）で構成される酸化還元系において還元剤が同量かもしくは卓越する状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xをHC等の還元剤と接触反応させてN₂に還元する。

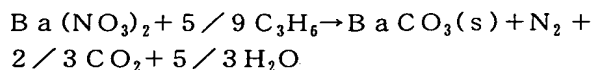
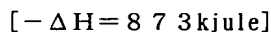
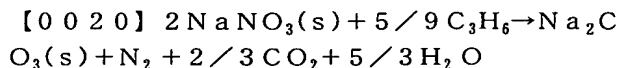
【0017】ところで排ガス中のNO_xはほぼNOとNO₂からなる。NO₂はNOに比べて反応性に富む。したがってNO₂の吸着除去と還元はNOよりも容易である。したがってNOをNO₂に酸化すれば排ガス中のNO_xの吸着除去と還元が容易となる。本発明はリーン排ガス中のNO_xを共存するO₂によりNO₂に酸化し除去する方法、そのための酸化手段例えば吸着触媒にNO酸化機能を持たせたり吸着触媒前段に酸化触媒を設けることをも包含するものである。

【0018】本発明における、化学吸着したNO_xの還元反応はおおよそ以下の反応式で記述できる。



ここに、Mは金属元素（還元生成物にMCO₃を採用した理由は後述する）。

上記の反応は発熱反応である。金属Mとしてアルカリ金属とアルカリ土類金属を取り上げ、それぞれNa及びBaを代表させて反応熱を評価すると標準状態（1気圧、25℃）では以下となる。

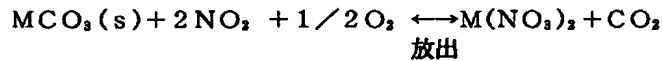


ここに、s：固体 g：気体

吸着種の熱力学量には相当する固体の値を用いた。

【0021】ちなみにC₃H₆ 5/9moleの燃焼熱は1070kJ/moleであり、上記各反応はHCの燃焼熱に匹敵する発熱量である。当然のことながらこの発熱は接触する排ガスに伝えられ吸着触媒表面の局部的な温度上昇は抑制される。

【0022】NO_xの捕捉剤がNO_x吸収剤の場合、吸収剤のバルク内に捕捉されたNO_xも還元されるため発熱量は大きくなり、排ガスへの伝達には限度があるため



放出したNO_xを速やかに還元して装置外へ排出される排ガス中のNO_x濃度を低減すべく還元剤の濃度を高めても、気相においてはNO₂とH₂Cの反応はあまり進まない。したがって、還元剤の増量でNO_x放出量を十分に減ずることができない。また、NO_x吸収量が少ない段階で還元反応による操作操作を行うことも考えられるが、NO_x吸収剤の再生頻度が増し、実用的でない。

【0024】本発明の吸着触媒は、その表面近傍でのみNO_xを捕捉するため発熱の絶対量としては少なく、且つ速やかに排ガスに伝達されるため吸着触媒の温度上昇は少ない。したがって一旦捕捉したNO_xの放出を防止することができる。

【0025】本発明のNO_x吸着触媒は、NO_xをその表面で化学吸着により捕捉しNO_xの還元の際しての発熱反応でNO_xの放出を生起しない材料として特徴付けられる。また、本発明のNO_x吸着触媒は、NO_xをその表面で化学吸着によりもしくは表面近傍で化学結合により捕捉し、NO_xの還元の際しての発熱反応でNO_xの放出を生起しない材料として特徴付けられる。

【0026】本発明者等は、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒で上記特徴を実現し得ることを見出した。

【0027】本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化することを特徴とする。

【0028】本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、また、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてH₂C等の還元剤に対してO₂等の酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒表面及び表面近傍にNO_xを化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着

吸収剤の温度上昇をもたらす。この発熱は下式に示す吸収反応の平衡を放出側にずらす。

【0023】

吸収

触媒に捕捉されたNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化することを特徴とする。

【0029】本発明におけるNO_x吸着触媒としては特に以下が好適に適用できる。

【0030】カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等からなる希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等からなる貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物。本組成物は、優れたNO_x吸着能に加え優れた耐SO_x性を有する。

【0031】本発明の方法における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態は以下の方法で作る事ができる。

【0032】内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰(リッチ)とする。また、リーンバーン排ガスに還元剤を添加する。

【0033】前者は以下の方法で達成することができる。

【0034】排気ダクトに設けられた酸素濃度センサー出力及び吸気流量センサー出力等に応じて燃料噴射量を制御する方法。本法では、複数の気筒の一部を燃料過剰とし残部を燃料不足とし、全気筒からの混合排ガス中の成分が酸化還元化学量論関係において酸化剤に対して還元剤が同量かもしくは多い状態をつくる方法をも含む。

【0035】後者は以下の各方法で達成することができる。

【0036】排ガス流の吸着触媒上流に還元剤を投入する方法。還元剤には内燃機関の燃料としてのガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等が適用できる。ブローバイガス及びキャニスターパージガスを吸着触媒上流に導きこれらに含まれる炭化水素等の還元剤を投入することも有効である。燃料直噴式内燃機関においては、排気行程で燃料を噴射し還元剤としての燃料を投入することが有効である。

【0037】本発明における吸着触媒は、各種の形状で適用することができる。コーゼライト、ステンレス等の金属材料からなるハニカム状構造体に吸着触媒成分をコーティングして得られるハニカム形状を始めとし、ペレット状、板状、粒状、粉末として適用できる。

【0038】本発明における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態を作るタイミングは以下の各方法によることができる。

【0039】ECU(Engine Control Unit)で決定される空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時におけるNO_x排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき。

【0040】排気流路の吸着触媒上流または後流に置かれた酸素センサー（もしくはA/Fセンサー）の信号により累積酸素量を検出し累積酸素量が所定の量を超えたとき。

【0041】その変形態様として、リーン運転時の累積酸素量が所定の量を超えたとき。

【0042】排気流路の吸着触媒上流に置かれたNO_xセンサー信号により累積NO_x量を算出し、リーン運転時における累積NO_x量が所定の量を超えたとき。

【0043】排気流路の吸着触媒後流に置かれたNO_xセンサーの信号によりリーン運転時におけるNO_x濃度を検出し、NO_x濃度が所定濃度を超えたとき。

【0044】本発明における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態を維持する時間もしくは維持すべく投入する還元剤量は、前述のごとく、予め吸着触媒の特性、内燃機関の諸元と特性等を考慮して決めることができるが、これらは、燃料噴射弁のストローク、噴射時間及び噴射間隔を調整して実現できる。

【0045】

【発明の実施の形態】本発明の具体的実施態様を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施態様及び実施例に限定されるものでなく、その思想範囲内において各種の実施態様があることは言うまでもない。

【0046】〔吸着触媒〕本発明の方法による吸着触媒の特性について説明する。アルカリ金属としてNaを含むN-N9とKを含むN-K9の特性は次の様である。

【0047】《吸着触媒調製法》吸着触媒N-N9を以下の方法で得た。

【0048】アルミナ粉末とベーマイトを硝酸邂逅して得たバインダーとしてのアルミナゾルを混合し硝酸酸性アルミナスラリーを得た。該コーティング液にハニカムを浸漬した後速やかに引き上げ、セル内に閉塞した液をエアブローして除去した後、乾燥、続いて450℃で焼成した。この操作を繰返しハニカムの見掛け容積1Lあたり150gのアルミナをコーティングした。該アルミナコートハニカムに触媒活性成分担持しハニカム状吸着触媒を得た。例えば、硝酸セリウム（硝酸Ce）溶液を含浸し乾燥後600℃で1時間焼成した。続いて硝酸ナトリウム（硝酸Na）溶液とチタニアゾル溶液と硝酸マグネシウム（硝酸Mg）溶液の混合溶液を含浸し、同様に乾燥、焼成した。さらにジニトジアンミンPt硝酸溶液と硝酸ロジウム（硝酸Rh）溶液の混合溶液に含浸

し、乾燥後450℃で1時間焼成した。最後に硝酸Mg溶液を含浸し450℃で1時間焼成した。以上によりアルミナ（Al₂O₃）にCe、Mg、Na、Ti、Rh、Ptを担持したハニカム状吸着触媒、2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al₂O₃を得た。ここで、/Al₂O₃は活性成分がAl₂O₃上に担持されたことを示し、元素記号前の数値はハニカム見掛け容積1L当りに担持した表示金属成分の重量（g）である。表記順序は担持順序を示しており、Al₂O₃に近く表記される成分から離れる成分の順で担持し、（ ）で括られた成分は同時に担持した。ちなみに各活性成分の担持量は含浸溶液中の活性成分濃度を変化させることにより変えることができる。

【0049】吸着触媒N-K9を以下の方法で調製した。

【0050】吸着触媒N-N9調製における硝酸Na溶液に代わり硝酸カリウム（硝酸K）溶液を用い、その他は吸着触媒N-N9同様の方法でN-K9 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al₂O₃を得た。また同様の方法で比較触媒N-R2 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-27Ce/Al₂O₃を得た。

【0051】《性能評価法》上記方法で得た吸着触媒を700℃で5時間酸化雰囲気中で熱処理した後、以下の方法で特性を評価した。

【0052】排気量1.8Lのリーンバーン仕様ガソリンエンジンを搭載した乗用車に本発明の方法により調製した容積1.7Lのハニカム状吸着触媒を搭載しNO_x浄化特性を評価した。

【0053】《吸着触媒の特性》吸着触媒N-N9を搭載し、A/F=13.3のリッチ運転30秒間とA/F=22のリーン運転約20分間を交互に繰り返す図2のNO_x浄化率経時特性を得た。同図から本吸着触媒によりリーン運転期間中のNO_xが浄化されることが伺える。リーン運転中NO_x浄化率は徐々に低下し初期に100%あった浄化率は20分後には約40%となる。しかしこの低下した浄化率は30秒間のリッチ運転で100%にまで回復する。再びリーン運転を行うとNO_x浄化率は回復して前述の経時変化を繰り返す。リーン運転とリッチ運転を複数回繰返してもリーン運転中のNO_x浄化率の経時低下の速度は不変であり、これはリッチ運転によりNO_x吸着性能が十分に再生されたことを示している。

【0054】車速を約40km/h一定（排ガスの空間速度(SV)約20,000/h一定）とし点火時期を変化させて排ガス中のNO_x濃度を変え、NO_x濃度とリーン排ガス中のNO_x浄化率の関係を求めて図3を得た。NO_x浄化率は経時的に低下するがNO_x濃度が低いほど低下速度は小さい。NO_x浄化率50%及び30%に至るまでに捕捉されたNO_x量を同図から求めると表1

となる。

【0055】

【表1】

表 1

| 入口排ガス中 NO _x 濃度(ppm) | 浄化率50%になるまでに浄 化したNO _x 量(mol) | 浄化率30%になるまでに浄 化したNO _x 量(mol) |
|-----------------------------------|--|--|
| 約50ppm | 0.030 | 0.041 |
| 約120ppm | 0.031 | 0.047 |
| 約230ppm | 0.030 | 0.045 |
| 約450ppm | 0.030 | 0.042 |
| 約550ppm | 0.026 | 0.038 |

【0056】NO_x捕捉量はNO_x濃度に依らずほぼ一定である。吸着量が吸着質の濃度（圧力）に寄らないのは化学吸着の特徴である。

【0057】供試吸着触媒中でNO_x吸着媒としてとして先ず考えられるのはPt粒子である。露出Pt量を評価する手段として多用されるCO吸着量評価を行ったところCO吸着量（at 100℃）は 4.5×10^{-4} molであった。この値は上記NO_x吸着量の約1/100でありPtがNO_x吸着媒の主役でないことは明らかである。

【0058】一方、本吸着触媒のコーディエライトごと測定したBET比表面積（窒素吸着で測定）は約25m²/gでハニカム1.7L当たり28,050m²であった。また、本発明の吸着触媒のNa₂の化学構造について検討したところ、鉍酸にCO₂ガスを発生して溶解すること及び鉍酸による中和滴定曲線における変曲点の値から判断して主にNa₂CO₃として存在すると判断できた。仮に全ての表面がNa₂CO₃で占められているとすると表面には0.275molのNa₂CO₃が露出していることになる（Na₂CO₃の比重が2.533g/mlであることからNa₂CO₃1分子の体積が求まる（Na₂CO₃を立方体と仮定してその1面の面積を求めこれを表面Na₂CO₃の占有面積とした）。前出の反応式に従えば0.275molのNa₂CO₃は0.55molのNO₂を吸着する能力がある。しかし、実際に本発明の吸着触媒が除去したNO_x量はその1/10以下の0.04molのオーダーである。この相違はBET法が物理表面積を評価するものでAl₂O₃等のNa₂CO₃以外の表面積も評価していることによる。以上の評価は、吸着NO_x量はNa₂CO₃バルクのNO_x捕捉能よりはるかに少なく、少なくともNO_xがNa₂CO₃表面か表面近傍に限られた領域で捕捉されていることを示している。

【0059】なお、図3においてNO_x浄化率20%前後から浄化率低下の速度が低下しているが、これは触媒機能による還元反応が生じていることを示すものである。

【0060】図4は、リーン運転からストイキ運転に切

替えた直後のNO_x浄化率を示す。本吸着触媒では、ストイキ運転への切替え直後から90%以上のNO_x浄化率が得られることが分かる。

【0061】図5、図6に、リーンからストイキあるいはリッチへの切替え前後におけるNO_x浄化特性を示した。図5は吸着触媒N-N9の入口と出口のNO_x濃度を示したもので、図(a)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合である。リッチ切替え直後の再生の開始時点においてはA/F=14.2の排ガスNO_x濃度が高いためリッチ運転の入口NO_x濃度が大きく増加し、これに伴い過渡的に出口NO_x濃度は増加するが、常時出口NO_x濃度は入口NO_x濃度を大きく下回る。再生は速やかに進み短時間で出口NO_x濃度は0近傍に到達する。図(b)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、図(a)と同様に、常時出口NO_x濃度は入口NO_x濃度を大きく下回り、且つ、より短時間で出口NO_x濃度は0近傍に到達する。

【0062】以上から明らかであるが、再生条件としてのA/F値は再生に要する時間に影響する。再生に適したA/F値、時間、さらには還元剤量は、吸着触媒の組成、形状、温度、SV値、還元剤の種類、排気流路の形状や長さの影響を受ける。従って、再生条件はこれらを考慮して総合的に決められるものである。

【0063】図6は吸着触媒N-K9の入口と出口のNO_x濃度を示したもので、図(a)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合、図(b)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、上述の吸着触媒N-N9の場合と同様に常時出口NO_x濃度は入口NO_x濃度を大きく下回り、且つ、短時間で吸着触媒の再生が進んでいる。

《吸着触媒の基礎特性》モデルガスを用い基礎特性、特にNO_x浄化率に与える酸素濃度の影響を評価した。

【0064】N-N9の6ml小ハニカムを内径28mmφの石英半応管内に充填し、モデルガスを流通させた。モデルガス中の酸素濃度を変化させNO_x浄化率に与え

る影響を検討した。反応温度は触媒入り口ガス温度で300℃とした。

【0065】先ず、 O_2 5% (体積分率; 以下同じ), NO 600ppm, C_3H_8 500ppm (1500ppm as C1), CO 1000ppm, CO_2 10%, H_2O 10% 及び N_2 Balance なる組成のガスを流通させ NO_x 浄化率が安定した10分後に酸素濃度のみを所定の値まで低下させて20分間保持し、最後に再び初期のガス組成に戻した。この間の NO_x 濃度変化を、低下させる酸素濃度を0%, 0.5%, 0.7%, 1%, 2% 及び3%の6種変化させ図19を得た。図19では、リーンガス中の酸素濃度が低くなるとすなわち酸化雰囲気が弱まり還元雰囲気が強くなると NO_x 浄化率が高くなる傾向が認められ、本吸着触媒が NO_x を還元により浄化していることを示唆している。また、図19では、 NO_x 浄化率は常に正の値であり本吸着触媒では酸素濃度の如何に因らず吸着触媒通過後 NO_x 濃度が増すことはない。

【0066】次に、 O_2 5%, NO 600ppm, N_2 Balance なる組成のガスを流通させつつこのガス中の酸素濃度を同様に变化させて図20を得た。本検討ではガス中に還元剤が含まれていないことに特徴がある。図20において酸素濃度を低下させて酸化雰囲気が弱めても NO_x 浄化率は向上しない。この事は本吸着触媒が NO_x を還元により浄化していることを示唆している。図20において、 NO_x 浄化率が負になることはなく、本吸着触媒では酸化還元の雰囲気によって、一旦捕捉した NO_x を放出することはない。

【0067】〔排気浄化装置〕図1は本発明の排ガス浄化装置の一実施態様を示す装置の全体構成である。

【0068】本発明の装置は、リーンバーン可能なエンジン99, エアフローセンサー2, スロットルバルブ3等を擁する吸気系, 酸素濃度センサー(or A/F センサー) 19, 排気温度センサー17, NO_x 吸着触媒18等を擁する排気系及び制御ユニット (ECU) 等から構成される。ECUは入出力インターフェイスとしてのI/O LSI, 演算処理装置MPU, 多数の制御プログラムを記憶させた記憶装置RAMおよびROM, タイマーカウンタ等より構成される。

【0069】以上の排気浄化装置は、以下のように機能する。エンジンへの吸入空気はエアクリーナー1により濾過された後エアフローセンサー2により計量され、スロットルバルブ3を経て、さらにインジェクター5から燃料噴射を受け、混合気としてエンジン99に供給される。エアフローセンサー信号その他のセンサー信号はECU (Engine Control Unit) へ入力される。

【0070】ECUでは後述の方法によって内燃機関の運転状態及び NO_x 吸着触媒の状態を評価して運転空燃比を決定し、インジェクター5の噴射時間等を制御して混合気の燃料濃度を所定値に設定する。シリンダーに吸入された混合気はECU25からの信号で制御される点

火プラグ10により着火され燃焼する。燃焼排ガスは排気浄化系に導かれる。排気浄化系には NO_x 吸着触媒が設けられ、ストイキ運転時にはその三元触媒機能により排ガス中の NO_x , HC , CO を浄化し、また、リーン運転時には NO_x 吸着能により NO_x を浄化すると同時に併せ持つ燃焼機能により、 HC , CO を浄化する。さらに、ECUの判定及び制御信号により、リーン運転時には NO_x 吸着触媒の NO_x 浄化能力を常時判定して、 NO_x 浄化能力が低下した場合燃焼の空燃比等をリッチ側にシフトして吸着触媒の NO_x 吸着能を回復させる。以上の操作により、本装置では、リーン運転、ストイキ (含むリッチ) 運転の全てのエンジン燃焼条件下における排ガスを効果的に浄化する。

【0071】エンジンに供給される混合気の燃料濃度 (以下空燃比) は次の様に制御される。図7に空燃比制御方法をブロック線図で示した。

【0072】アクセルペダルの踏み込みに応じた信号を出力する負荷センサー出力, エアフローセンサーにより計量された吸気量の出力信号, クランク角センサーにより検出されるエンジン回転数信号, 排ガス温度信号, スロットル開度を検出するスロットルセンサー信号, エンジン冷却水温信号, スターター信号等の情報からECU25は空燃比 (A/F) を決定し、さらにこの信号は酸素センサーからフィードバックされる信号に基づき補正され、燃料噴射量を決定する。なお、低温時、アイドル時、高負荷時等では各センサー及びスイッチの信号によりフィードバック制御を停止する。また、空燃比補正学習機能により空燃比の微妙な変化や急な変化にも正確に対応できるよう空燃比補正学習機能で対応する。

【0073】決定された空燃比がストイキ ($A/F=14.7$) 及びリッチ ($A/F<14.7$) のときECUの指示によりインジェクタの噴射条件が決定されストイキ及びリッチ運転が行われる。一方、リーン ($A/F>14.7$) 運転が決定された場合、 NO_x 吸着触媒の NO_x 吸着能の有無の判定を行い吸着能があると判定された場合に指示通りのリーン運転を行うべく燃料噴射量が決定され、吸着能がないと判定された場合には空燃比を所定期間リッチシフトして NO_x 吸着触媒を再生する。

【0074】図8に空燃比制御のフローチャートを示した。ステップ1002で各種の運転条件を指示するあるいは運転状態を検出する信号を読み込む。これらの信号に基づきステップ1003で空燃比を決定、ステップ1004では決定された空燃比を検出する。ステップ1005で決定された空燃比と理論空燃比との大小を比較する。ここでの比較対象となる理論空燃比は、正確には吸着触媒において NO_x の接触還元反応の速度が吸着による捕捉速度を上回る空燃比であり、予め吸着触媒の特性を評価して決定されるもので、理論空燃比近傍の空燃比が選定される。ここで、設定空燃比 \leq 理論空燃比の場合ステップ1006に進み吸着触媒の再生操作を行うこと

なく指示通りの空燃比運転を行う。設定空燃比>理論空燃比の場合ステップ1007に進む。ステップ1007ではNOx吸着量の推定演算を行う。推定演算方法については後述する。続いてステップ1008で推定NOx吸着量が所定限界量以下であるか否かを判定する。限界吸着量は予め実験等により吸着触媒のNOx捕捉特性を評価して、また排ガス温度や吸着触媒温度等を考慮して、排ガス中のNOxが十分に浄化できる値に設定される。NOx吸着能がある場合にはステップ1006に進み、吸着触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。NOx吸着能がない場合にはステップ1009に進み、空燃比をリッチ側にシフトする。ステップ1010ではリッチシフト時間をカウントし、経過時間Trが所定の時間(Tr)cを超えればリッチシフトを終了する。

【0075】NOx吸着能の判定は次のように行うことができる。

【0076】図9はリーン運転時の各種運転条件からNOx排出量を積算し判定する方法である。

【0077】ステップ1007-E01で排ガス温度等のNOx吸着触媒の作動条件に関する信号と排ガス中のNOx濃度に影響する各種の機関運転条件に関する信号とを読み込み単位時間に吸着するNOx量 E_N を推算する。ステップ1007-E02で E_N を積算し、ステップ1008-E01で積算値 ΣE_N と吸着量の上限值(E_N)cとの大きさを比較する。 $\Sigma E_N \leq (E_N)c$ の場合は積算を継続し、 $\Sigma E_N > (E_N)c$ の場合ステップ1008-E02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0078】図10はリーン運転の積算時間で判定する方法である。

【0079】ステップ1007-H01でリーンの運転時間 H_L を積算し、ステップ1008-H01で積算値 ΣH_L と積算時間の上限值(H_L)cとの大きさを比較する。 $\Sigma H_L \leq (H_L)c$ の場合積算を継続し、 $\Sigma H_L > (H_L)c$ の場合ステップ1008-H02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0080】図11はリーン運転時の酸素センサー信号で判定する方法である。

【0081】ステップ1007-O01でリーン運転における酸素量 Q_O を積算し、ステップ1008-O01で積算値 ΣQ_O と積算酸素量の上限值(Q_O)cとの大きさを比較する。 $\Sigma Q_O \leq (Q_O)c$ の場合積算を継続し、 $\Sigma Q_O > (Q_O)c$ の場合ステップ1008-O02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0082】図12はリーン運転時のNOx吸着触媒入口で検出したNOx濃度センサー信号で判定する方法である。

【0083】ステップ1007-N01でNOx濃度センサー信号に基づきNOx吸着触媒入口におけるNOx量 Q_N を積算する。ステップ1008-N01で積算値

ΣQ_N と積算NOx量の上限值(Q_N)cとの大きさを比較する。 $\Sigma Q_N \leq (Q_N)c$ の場合積算を継続し、 $\Sigma Q_N > (Q_N)c$ の場合ステップ1008-N02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0084】図13はリーン運転時のNOx吸着触媒出口で検出したNOx濃度センサー信号で判定する方法である。

【0085】ステップ1007-C01でNOx濃度センサー信号に基づきNOx吸着触媒入口におけるNOx濃度 C_N を検出する。ステップ1008-C01で C_N と C_N の上限值(C_N)cとの大きさを比較する。 $C_N \leq (C_N)c$ の場合検出を継続し、 $C_N > (C_N)c$ の場合ステップ1009に進む。

【0086】図14に本発明の排ガス浄化装置の他の実施態様を示す。図1の態様との相違は、エンジン近くの排気ダクトにマニホールド触媒17を設けた点にある。自動車排ガスの排出規制の強化は、エンジン起動直後に排出されるHC等の有害物の浄化を必要としている。すなわち従来は触媒が作動温度に達するまで未処理で排出されていたが、この量を大幅に低減する必要がある。これには、触媒を作動温度まで急速に昇温する方法が有効である。図14はエンジン起動時のHC、CO排出量低減と、リーン及びストイキ(含むリッチ)運転における排ガス浄化に対応できる装置構成である。図14の構成においてマニホールド触媒17にはPt、Rh、CeO₂を主たる成分とするいわゆる三元触媒やこれらにPdを添加したりあるいはPd等の燃焼活性成分を中心成分とした燃焼触媒が適用できる。本構成では、起動時にはマニホールド触媒17が短時間で昇温してHCやCOの浄化を起動直後から行い、ストイキ運転時にはマニホールド触媒と吸着触媒18の双方が機能してHC、CO、NOxの浄化を行い、リーン運転時は吸着触媒がNOxを吸着浄化する。吸着触媒の再生にあたり空燃比をリッチシフトすると還元剤としてのHC、COはマニホールド触媒で大きな化学変化を受けることなく吸着触媒に到達し、これを再生する。このような構成を可能とするのは吸着触媒の大きな特長である。

【0087】図15に本発明の排ガス浄化装置のさらに他の実施態様を示す。図1の態様との相違は、エンジン99が筒内噴射方式である点にある。本発明の装置は筒内噴射方式エンジンにも良好に適用することができる。

【0088】図16に本発明の排ガス浄化装置のさらに他の実施態様を示す。図1及び15の態様との相違は、吸着触媒の下流に後触媒24を設けた点にある。たとえば後触媒に燃焼触媒を置くことによりHC浄化能を向上させた装置が、三元触媒を置くことによりストイキ時の三元機能を強化させた装置が、実現する。

【0089】図17に本発明の排ガス浄化装置のさらに他の実施態様を示す。図1及び14-16の図との相違は、リッチシフトの指示により、還元剤インジェクタ2

3を通じて吸着触媒上流に燃料を添加することにある。本方式ではエンジンの運転状態を吸着触媒の状態と無関係に設定することができるという大きな利点がある。以下、具体例を挙げて本発明の効果を説明する。

【0090】本発明の吸着触媒及び装置の排ガス浄化性能を評価した。排気量1.8Lのリーンバーン仕様車に吸着触媒及び比較触媒を搭載し、シャシダイナモメータ上で走行させた。両供試触媒は容積1.7Lのハニカム状(400cell/in²)で、700℃で5時間酸化雰囲気中で熱処理したものを床下に置いた。走行は、定常走行及び国内排ガス規制測定法に基づく10-15モード走行とした。排ガス分析は自動車排気ガス測定装置を用いダイレクト分析で排ガス中のNO_x、HC、COの濃度を測定する方法と、自動車定容量希釈サンプリング装置でCVS (Constant Volume Sampling) を求める方法を適用した。

【0091】なお、10-15モード走行においては、10モード及び15モードの定常走行時と10モードの20km/hから40km/hへの加速時及び15モードの40km/hから60km/hへの加速時と50km/hから70km/hへの加速時をリーン(A/F=2.2~2.3)走行としその他をストイキ走行とした。図

18に、本発明の方法による吸着触媒N-N9を搭載した場合、吸着触媒N-K9を搭載した場合、また比較の触媒N-R2を搭載した場合の、3度繰返される10モードの最後の10モードとそれに続く15モードにおける吸着触媒前後のNO_x濃度を示した。比較触媒は後掲の表2に示す組成のものとした。

【0092】図18において、吸着触媒N-N9およびN-K9を搭載した場合全運転域において出口NO_x濃度は入口NO_x濃度を下回り、リーン運転とストイキ運転が繰返されることにより吸着触媒が効果的に再生されNO_x浄化機能を保持し続けていることが分かる。一方、比較触媒N-R2においては出口NO_x濃度が入口NO_x濃度を上回る部分が生じている。

【0093】各種吸着触媒および比較触媒で得たCVS値を吸着触媒組成とともに表2及び3に示した。吸着触媒および比較触媒の調製は前述の方法によったが、調製原料として、バリウム(Ba)には硝酸Baを、シリコン(Si)にはシリカゾルを用いた。Siはシリカ(SiO₂)もしくはその複合酸化物として存在すると推定される。

【0094】

【表2】

| | 記号 | 組 成 | CVS値(g/km) | | |
|------|-------|--|-----------------|------|------|
| | | | NO _x | HC | CO |
| 比較触媒 | N-R1 | (0.2Rh, 2.7Pt)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.18 | 0.02 | 0.07 |
| | N-R2 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.15 | 0.02 | 0.04 |
| 吸着触媒 | N-S1 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-30Sr-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.10 | 0.08 |
| | N-S2 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.09 | 0.08 | 0.08 |
| | N-S3 | (0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 4Ti)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.11 | 0.08 | 0.11 |
| | N-S4 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 4Ti)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.10 | 0.07 | 0.09 |
| | N-S5 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 4Si)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.10 | 0.08 | 0.09 |
| | N-N1 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-18Na-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.08 | 0.03 |
| | N-N2 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.12 | 0.04 |
| | N-N3 | (0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.07 | 0.18 | 0.10 |
| | N-N4 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.15 | 0.08 |
| | N-N5 | (0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Si)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.10 | 0.12 |
| | N-N6 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Si)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.08 | 0.06 |
| | N-N7 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10Sr)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.10 | 0.05 |
| | N-N8 | (0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.07 | 0.12 | 0.07 |
| | N-N9 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.04 | 0.11 | 0.04 |
| | N-N10 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10Sr, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.04 | 0.06 | 0.04 |

附
N

【0095】

【表3】

| | 記 号 | 組 成 | CVS値(g/km) | | |
|----------|-------|--|------------|------|------|
| | | | NOx | HC | CO |
| 吸着 触媒 | N-K1 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-18K-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.0 | 0.03 |
| | N-K2 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 2Mg)27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.10 | 0.05 |
| | N-K3 | (0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti)27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.11 | 0.06 |
| | N-K4 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.08 | 0.05 |
| | N-K5 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Si)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.08 | 0.05 |
| | N-K6 | (0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 10Sr)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.07 | 0.12 | 0.06 |
| | N-K7 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 10Sr)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.10 | 0.05 |
| | N-K8 | (0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.10 | 0.07 |
| | N-K9 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.07 | 0.04 |
| | N-K10 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10K, 10Sr, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.04 | 0.07 | 0.06 |
| | N-M1 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 4Ti)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.06 | 0.08 |
| | N-M2 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 10Si)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.08 | 0.08 |
| | N-M3 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 10Sr)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.10 | 0.05 |
| | N-M4 | 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.11 | 0.05 |

別
図

【0096】

【発明の効果】以上から明らかな様に、本発明の装置によれば、排ガス流路にNO_x吸着触媒を設け、リーン排ガスの酸化雰囲気中でNO_xを吸着捕捉し還元雰囲気をつくって吸着触媒を再生することにより、リーンバーン排ガス中のNO_x等を、燃費に大きな影響を与えることなく高効率で浄化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の代表的な実施態様を示す本発明の方法による排ガス浄化装置の構成図。

【図2】本発明の方法によりリッチ運転とリーン運転を交互に繰返したときのNO_x浄化率の経時特性。

【図3】リーン排ガス中のNO_x濃度とNO_x浄化率の関係。

【図4】ストイキ排ガス中のNO_x浄化率。

【図5】リッチ（ストイキ）運転からリーン運転に切替えたときの吸着触媒入口NO_x濃度と出口NO_x濃度の関係。

【図6】リッチ（ストイキ）運転からリーン運転に切替えたときの吸着触媒入口NO_x濃度と出口NO_x濃度の関係。

【図7】空燃比の制御方法を示すブロック線図。

【図8】空燃比の制御方法を示すフローチャート。

【図9】リーン運転時のNO_x排出量の積算方法を示すフローチャート。

【図10】図8のフローチャートにおけるNO_x量推算部分。

【図11】図8のフローチャートにおけるNO_x量推算部分。

【図12】図8のフローチャートにおけるNO_x量推算部分。

【図13】図8のフローチャートにおけるNO_x量推算部分。

【図14】マニホールド触媒を設けた実施態様を示す装置の構成図。

【図15】筒内噴射エンジンにおける実施態様を示す装置の構成図。

【図16】後触媒を設けた実施態様を示す装置の構成図。

【図17】吸着触媒の上流に還元剤を添加する実施態様を示す装置構成図。

【図18】モード運転したときのNO_x浄化特性図。

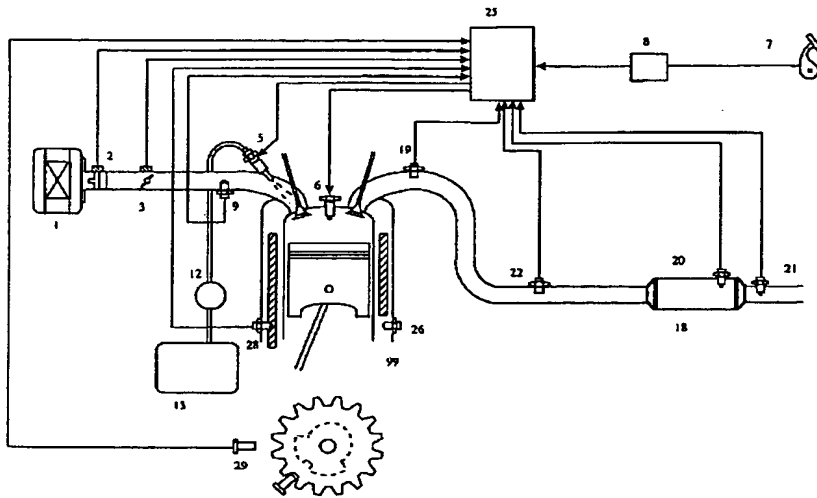
【図19】モデルガスを用いて酸素濃度を变化させたときのNO_x浄化特性を示すグラフ。

【図20】モデルガスを用いて酸素濃度を变化させたときのNO_x浄化特性を示すグラフ。

【符号の説明】

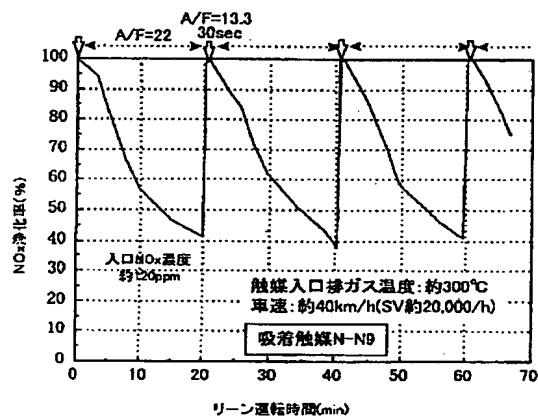
1…エアクリーナ、2…エアフローセンサー、3…スロットルバルブ、5…インジェクタ、6…点火プラグ、7…アクセルペダル、8…負荷センサー、9…吸気温度センサー、12…燃料ポンプ、13…燃料タンク、17…マニホールド触媒、18…吸着触媒、19…酸素センサー、20…吸着触媒温度センサー、21…排ガス温度センサー、22…NO_x濃度センサー、23…還元剤インジェクター、24…後触媒、25…ECU、26…ノックセンサー、28…水温センサー、29…クランク角センサー、99…エンジン。

【図1】



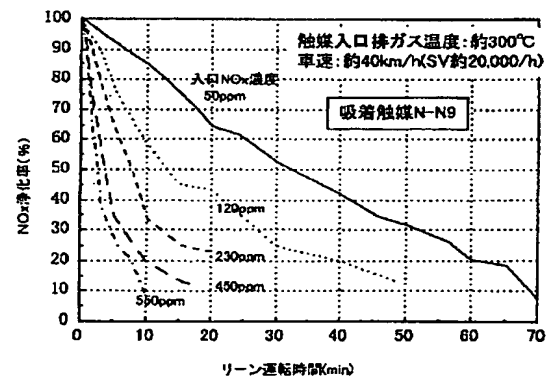
【図2】

図 2



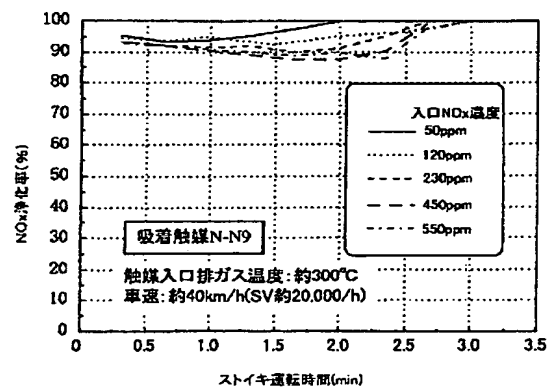
【図3】

図 3



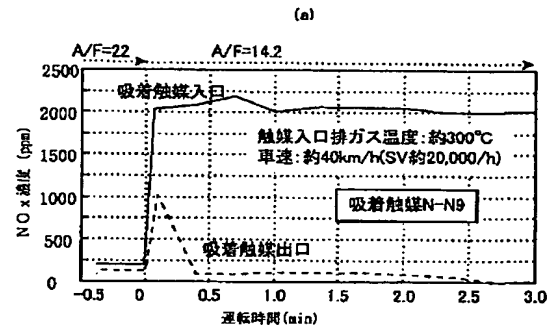
【図4】

図 4

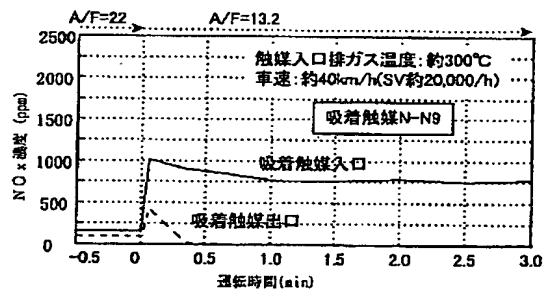


【図5】

図 5

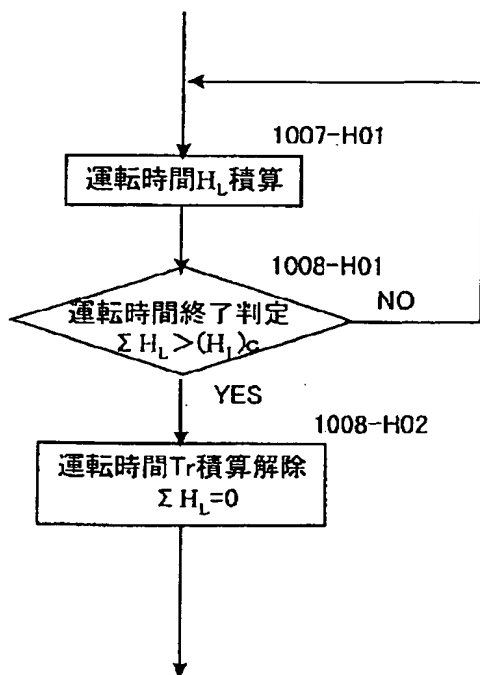


(b)



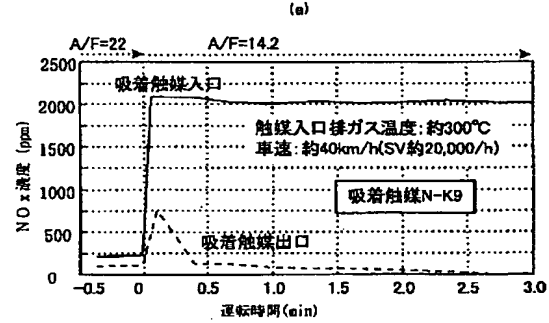
【図10】

図 10

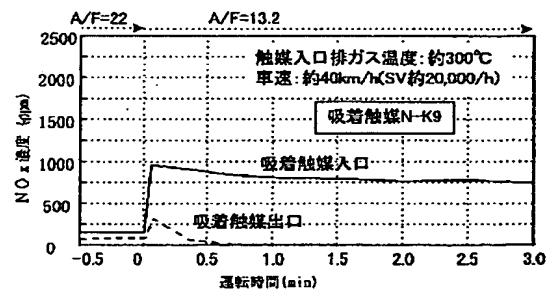


【図6】

図 6

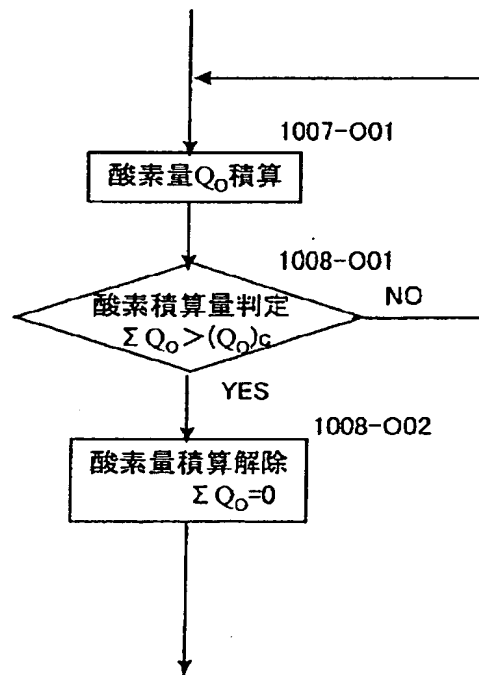


(b)



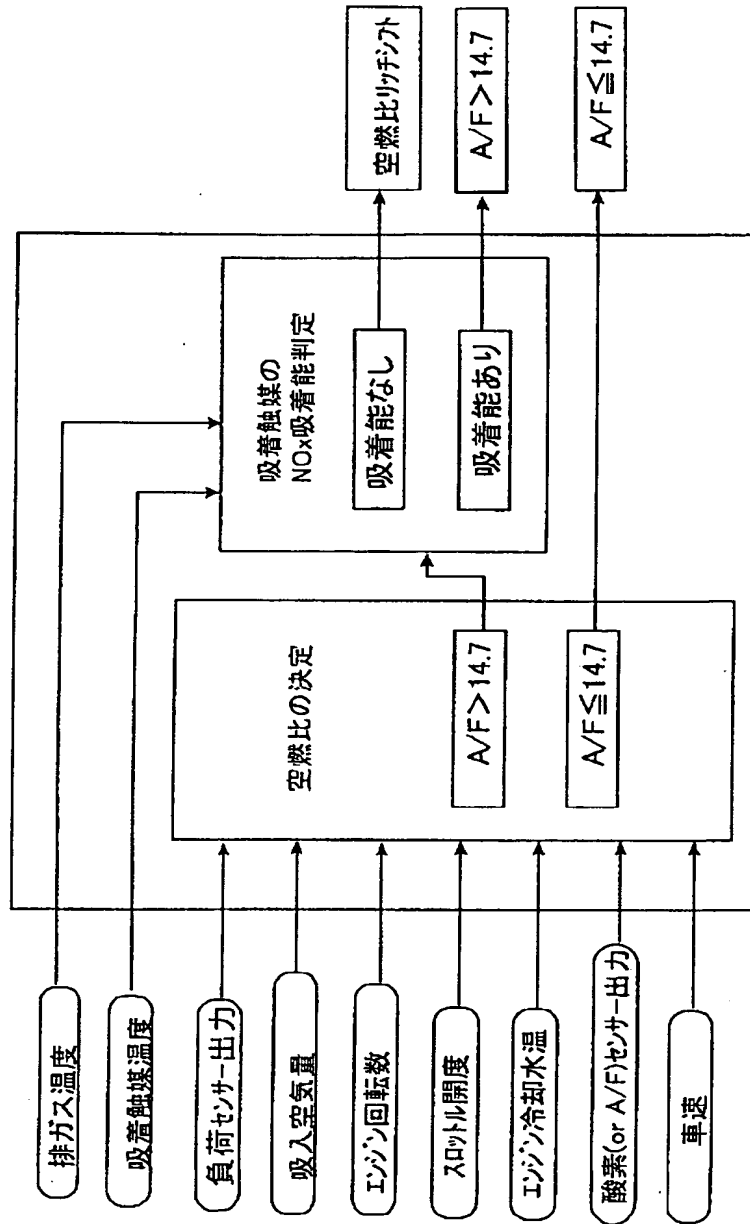
【図11】

図 11



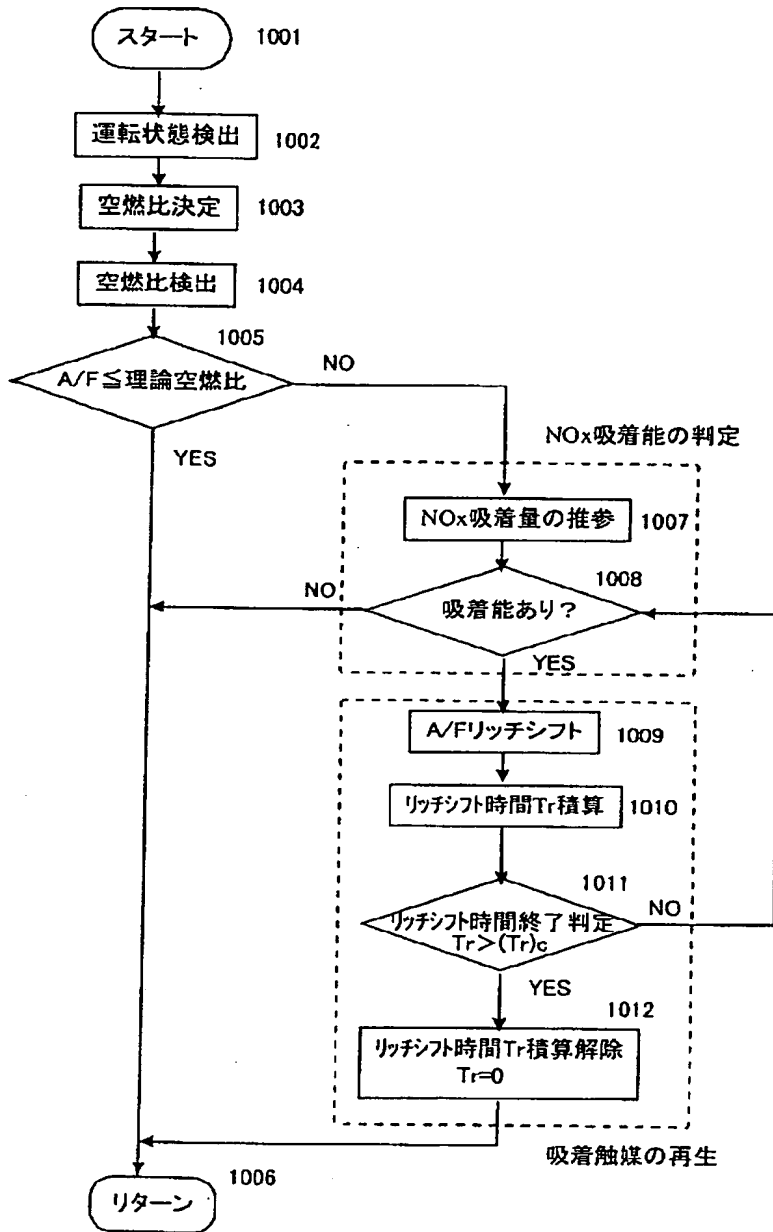
【図7】

図 7



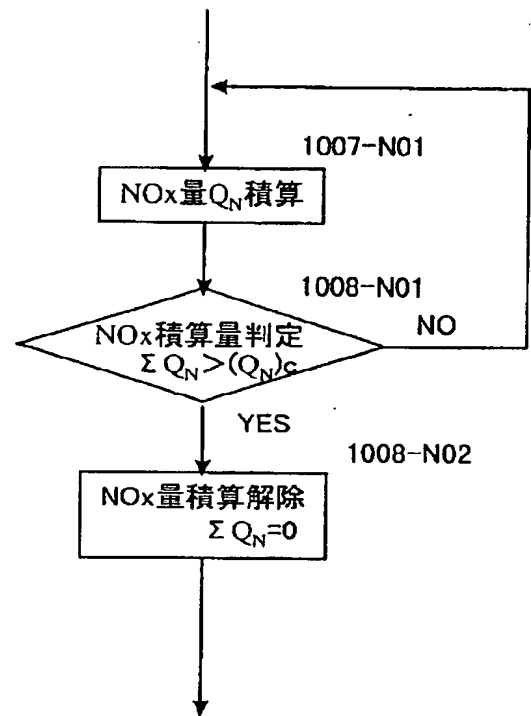
【図8】

図 8



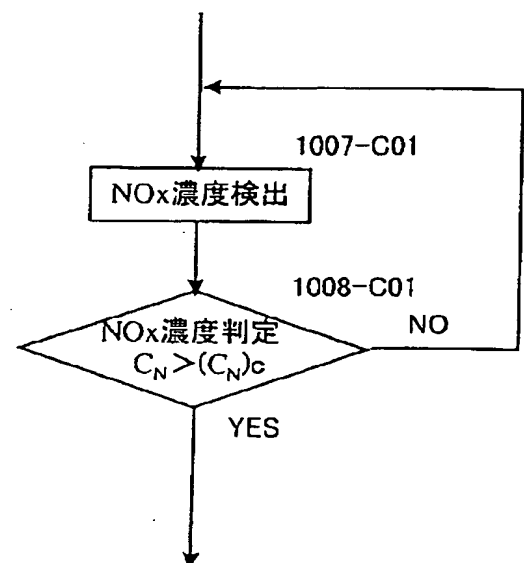
【図12】

図 12



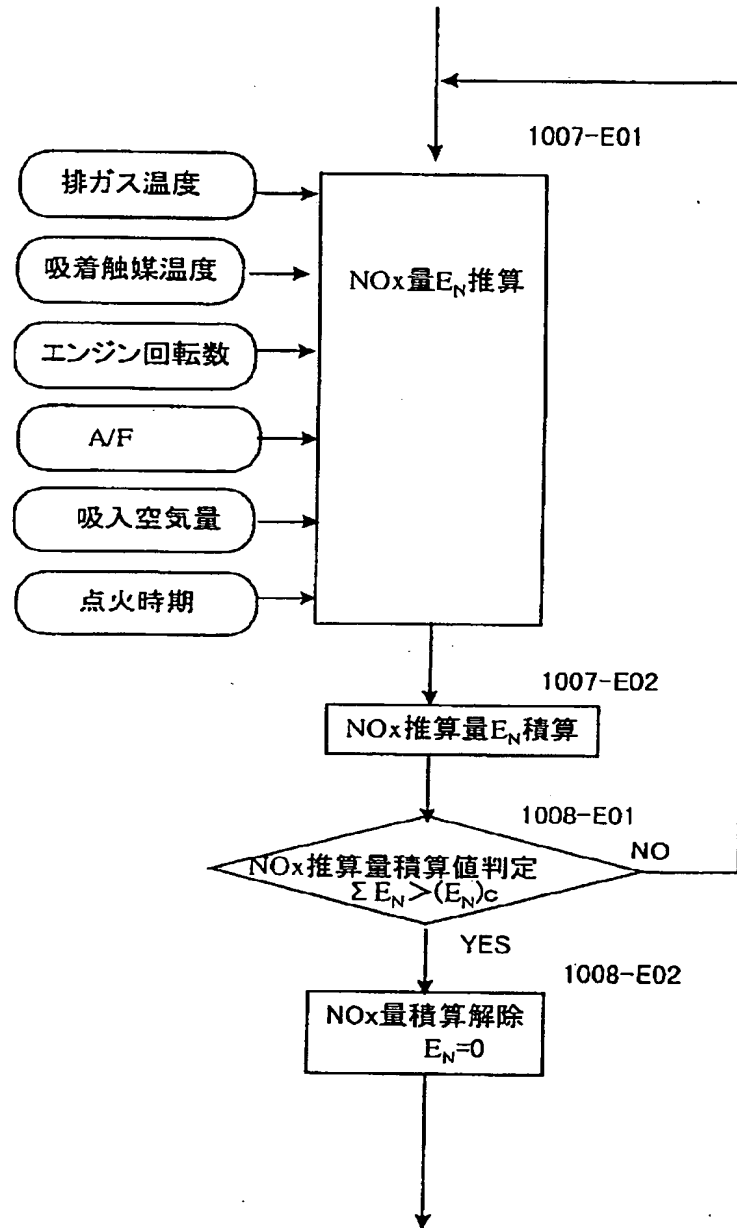
【図13】

図 13



【図9】

図 9



【図14】

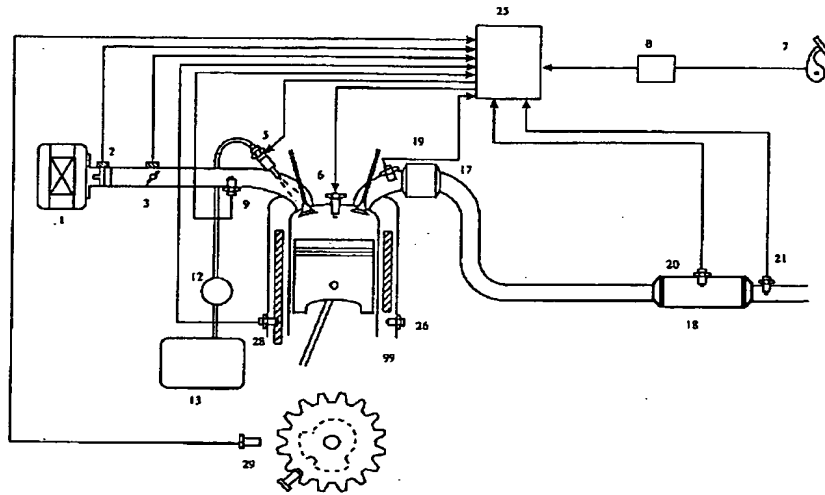


図 14

【図15】

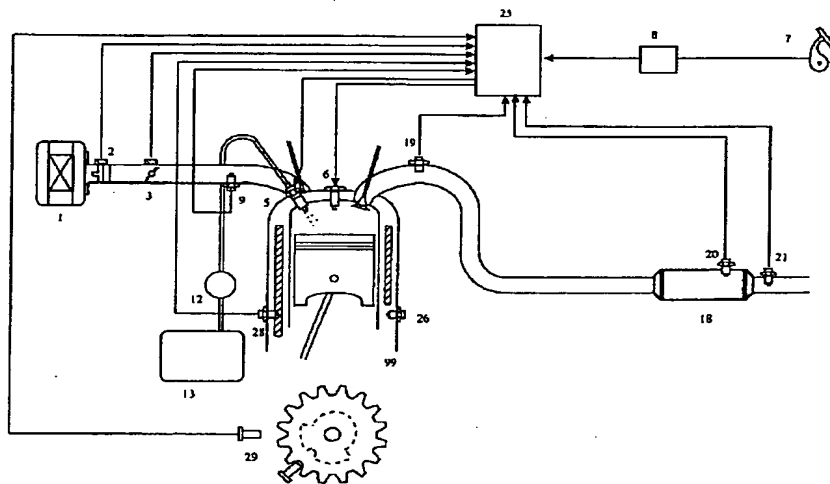


図 15

【図19】

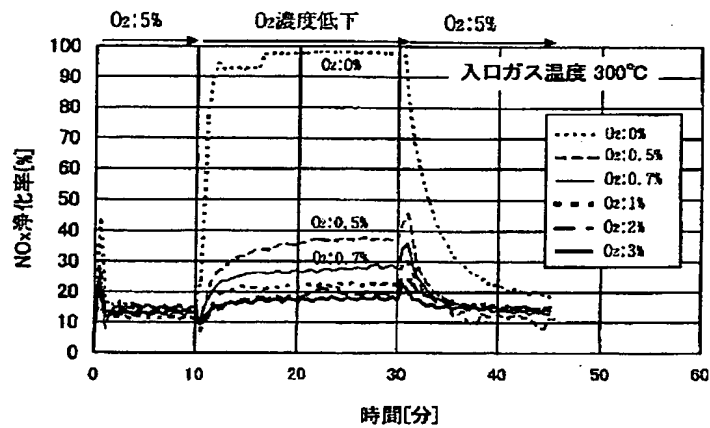


図 19

【図16】

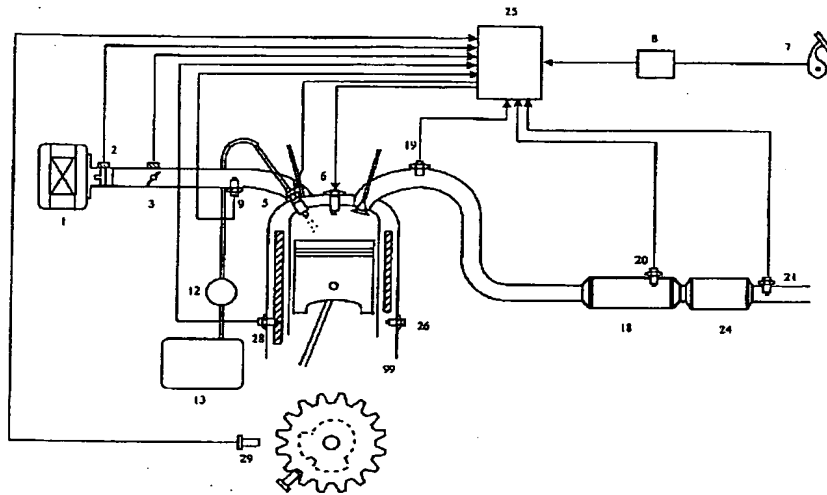


図 16

【図17】

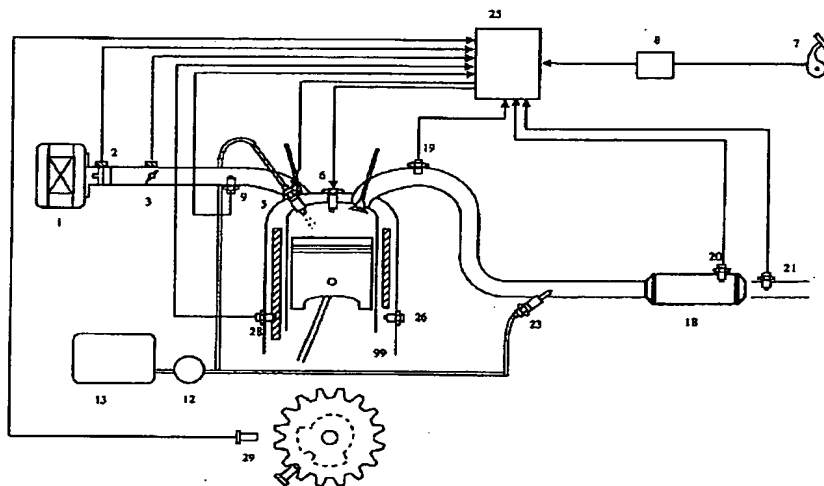


図 17

【図20】

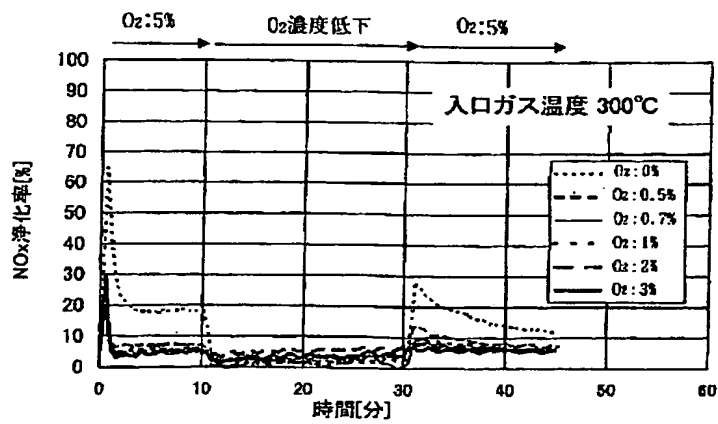
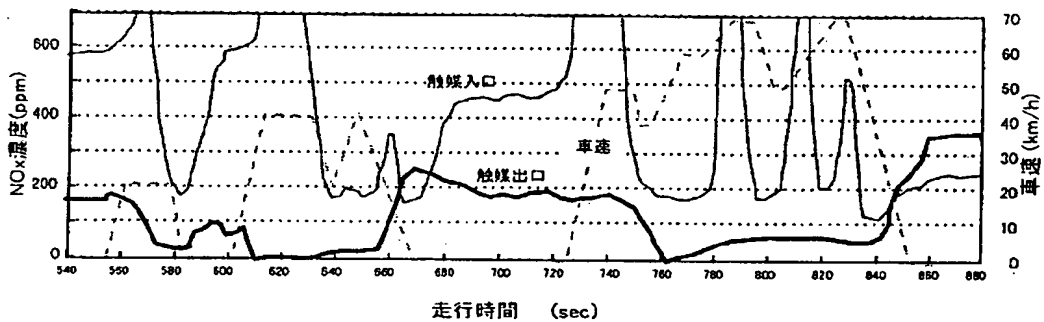
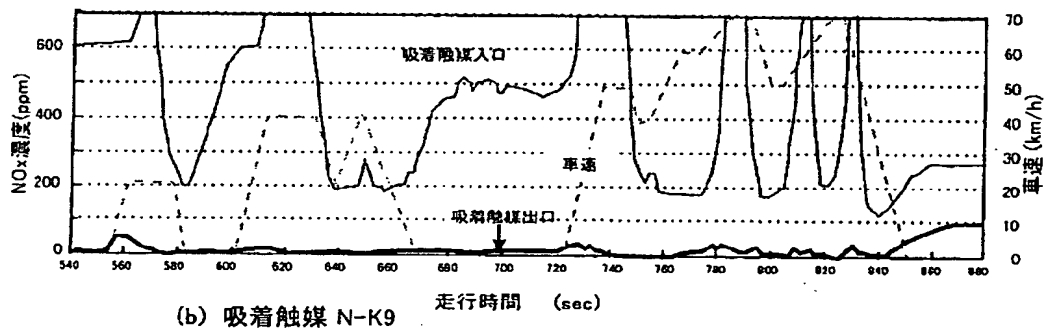
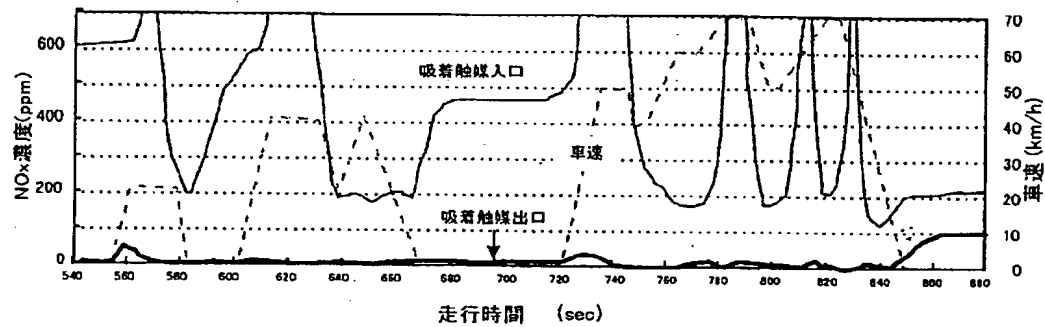


図 20

【図18】

図 18



【手続補正書】

【提出日】平成10年1月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO_xを

化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO_xを接触還元するNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項2】少なくともカリウム(K)、ナトリウム

(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する、内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項3】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてHC等の還元剤に対してO₂等の酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒表面及び表面近傍にNO_xを化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着触媒に捕捉されたNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項4】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種とセリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項5】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン及びシリコンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項6】請求項1から5のいずれか1つにおいて、内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰(リッチ)とすることにより酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項7】請求項1から3のいずれか1つにおいて、リーンバーン排ガスにガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等をさらにはエンジンのブローバイガス及びキャニスタ

ーパージガスを添加することにより、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項8】請求項1から5のいずれか1つにおいて、空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時におけるNO_x排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項9】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排気流路の吸着触媒上流または後流に置かれた酸素センサー(もしくはA/Fセンサー)の信号により累積酸素量を検出し累積酸素量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項10】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒上流に置かれたNO_xセンサー信号により累積NO_x量を算出し、リーン運転時における累積NO_x量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項11】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒後流に置かれたNO_xセンサーの信号によりリーン運転時におけるNO_x濃度を検出し、NO_x濃度が所定濃度を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項12】エンジン直下の排ガス流路に三元機能や燃焼触媒機能を持つマニホールド触媒を配置し、その後流に排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO_xを化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO_xを接触還元するNO_x吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項13】筒内噴射エンジンの排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO_xを化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO_xを接触還元するNO_x吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

置。

【請求項14】排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で NO_x を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した NO_x を接触還元する NO_x 吸着触媒を配置し、その後流に燃焼触媒もしくは三元触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上に NO_x を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した NO_x を還元剤と接触反応させて N_2 に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項15】請求項1から5および12から14のいずれか1つにおいて、 NO_x 吸着触媒の NO_x 吸着限界量を設定し、この吸着限界量に基づいて酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるか否かを決定するようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、酸化剤は O_2 、 NO 、 NO_2 等で主として酸素である。還元剤は、内燃機関に供された H_2 、 C 、燃焼過定で生成するその派生物として HC （含む酸素炭化水素）、 CO 、 H_2 等、さらには、後述の還元成分として排ガス中に添加される HC 等の還元性物質である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】図5、図6に、リーンからストイキあるいはリッチへの切替え前後における NO_x 浄化特性を示した。図5は吸着触媒N-N9の入口と出口の NO_x 濃度を示したもので、図(a)は $A/F=2.2$ のリーンから $A/F=14.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合である。リッチ切替え直後の再生の開始時点においては $A/F=14.2$ の排ガス NO_x 濃度が高いためリッチ運転の入口 NO_x 濃度が大きく増加し、これに伴い過渡的に出口 NO_x 濃度は増加するが、常時出口 NO_x 濃度は入口 NO_x 濃度を大きく下回る。再生は速やかに進み短時間で出口 NO_x 濃度は0近傍に到達する。図(b)は $A/F=2.2$ のリーンから $A/F=13.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、図(a)と同様に、常時出口 NO_x 濃度は入口 NO_x 濃度を大きく下回り、且つ、より短時間で出口 NO_x 濃度は0近傍に到達する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】図6は吸着触媒N-K9の入口と出口の NO_x 濃度を示したもので、図(a)は $A/F=2.2$ のリーンから $A/F=14.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合、図(b)は $A/F=2.2$ のリーンから $A/F=13.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、上述の吸着触媒N-N9の場合と同様に常時出口 NO_x 濃度は入口 NO_x 濃度を大きく下回り、且つ、短時間で吸着触媒の再生が進んでいる。

《吸着触媒の基礎特性》モデルガスを用い基礎特性、特に NO_x 浄化率に与える酸素濃度の影響を評価した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】図8に空燃比制御のフローチャートを示した。ステップ1002で各種の運転条件を指示するあるいは運転状態を検出する信号を読み込む。これらの信号に基づきステップ1003で空燃比を決定、ステップ1004では決定された空燃比を検出する。ステップ1005で決定された空燃比と理論空燃比との大小を比較する。ここでの比較対象となる理論空燃比は、正確には吸着触媒において NO_x の接触還元反応の速度が吸着による捕捉速度を上回る空燃比であり、予め吸着触媒の特性を評価して決定されるもので、理論空燃比近傍の空燃比が選定される。ここで、設定空燃比 \leq 理論空燃比の場合ステップ1006に進み吸着触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。設定空燃比 $>$ 理論空燃比の場合ステップ1007に進む。ステップ1007では NO_x 吸着量の推定演算を行う。推定演算方法については後述する。続いてステップ1008で推定 NO_x 吸着量が所定限界量以下であるか否かを判定する。限界吸着量は予め実験等により吸着触媒の NO_x 捕捉特性を評価して、また排ガス温度や吸着触媒温度等を考慮して、排ガス中の NO_x が十分に浄化できる値に設定される。 NO_x 吸着能がある場合にはステップ1006に進み、吸着触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。 NO_x 吸着能がない場合にはステップ1009に進み、空燃比をリッチ側にシフトする。ステップ1010ではリッチシフト時間をカウントし、経過時間 T_r が所定の時間(T_r) c を超えればリッチシフトを終了する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】図面

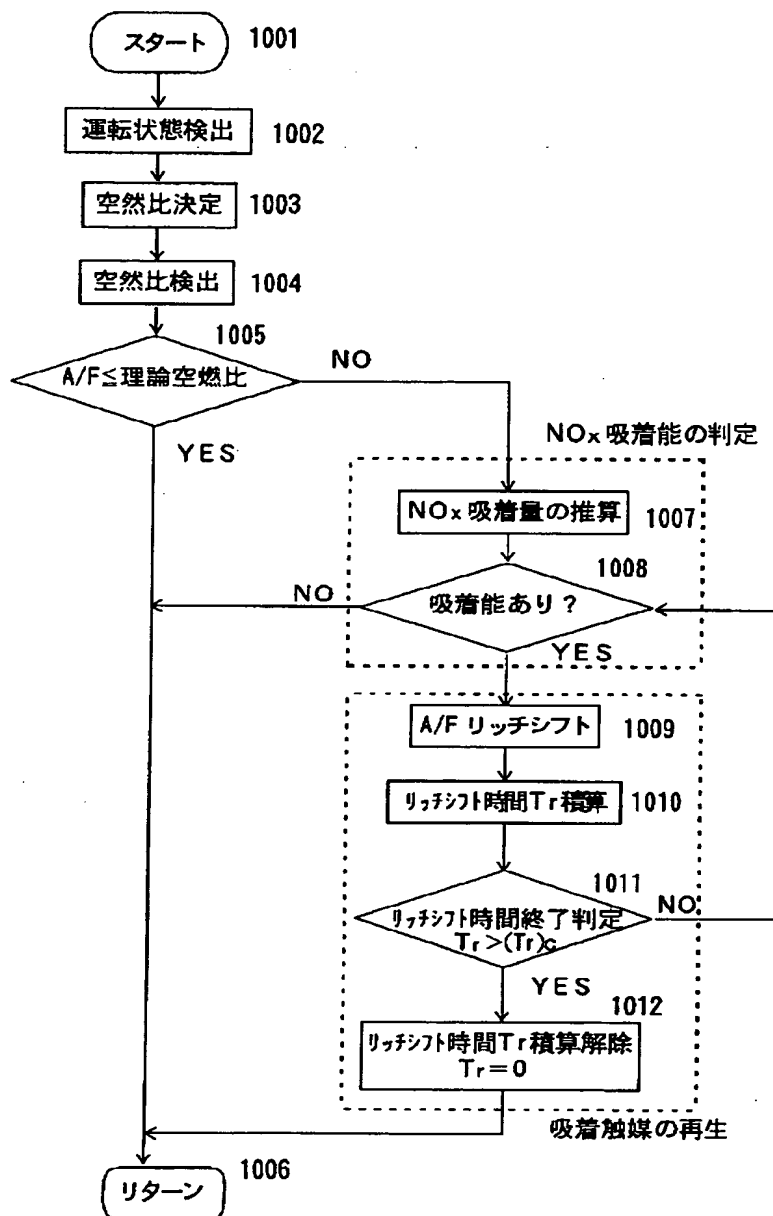
【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】

図 8



フロントページの続き

(72)発明者 小川 敏雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小豆畑 茂
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 奥出 幸二郎
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 北原 雄一
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株
式会社日立製作所自動車機器事業部内
(72)発明者 平塚 俊史
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株
式会社日立製作所自動車機器事業部内

(72)発明者 篠塚 教広
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株
式会社日立製作所自動車機器事業部内
(72)発明者 間中 敏雄
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株
式会社日立製作所自動車機器事業部内